

*See English Equivalent US 4,391,921*

## MANUFACTURE OF ELASTOMER-LIKE SILICONE SPONGE

**Publication number:** JP59012832

**Publication date:** 1984-01-23

**Inventor:** ROBAATO DEERU JIYONSON

**Applicant:** DOW CORNING

**Classification:**

- **International:** **B29C35/00; B29B7/00; B29B15/00; B29C59/00; B29C67/20; C08J9/28; C08J9/30; B29C35/00; B29B7/00; B29B15/00; B29C59/00; B29C67/20; C08J9/00; (IPC1-7): B29D27/00; B29H7/00; B29H7/22; C08J9/00**

- **European:** C08J9/28

**Application number:** JP19830114142 19830624

**Priority number(s):** US19820391898 19820625

**Also published as:**



EP0097914 (A1)

US4391921 (A1)

ES8407415 (A)

BR8303384 (A)

EP0097914 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP59012832

Abstract of corresponding document: **US4391921**

A method of producing silicone elastomeric sponge is disclosed. The method comprises freezing an aqueous silicone emulsion, then thawing and drying to produce a silicone sponge containing irregular closed cells. The aqueous silicone emulsion comprises water, an anionically stabilized hydroxyl endblocked polydiorganosiloxane, an organic tin compound, and a colloidal silica, the emulsion having a pH of from 9 to 11.5 inclusive. The sponge produced by the method is useful as insulation and gasketing at high and low temperatures.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-12832

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 29 H 7/22  
C 08 J 9/00  
// B 29 D 27/00  
B 29 H 7/00

識別記号

CFH

庁内整理番号

8117-4F  
7438-4F  
8316-4F  
8117-4F

⑬ 公開 昭和59年(1984) 1月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ エラストマー性シリコンスポンジの製造方法

アメリカ合衆国ノースカロライナ州チャーロット・レット・コート3122

⑮ 特 願 昭58-114142

⑯ 出 願 昭58(1983) 6月24日

優先権主張 ⑰ 1982年 6月25日 ⑱ 米国(US)  
⑲ 391898

⑳ 発 明 者 ロバート・デール・ジョンソン

㉑ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーション

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド(番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

エラストマー性シリコンスポンジの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 逐次的に、

(a) 9 ~ 11.5 の範囲内のpHを有し、かつ、本質的に水、平均分子量が10,000よりも大であつて、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリオルガノシロキサン100重量部、有機錫化合物、及びコロイドシリカ少なくとも1重量部で構成されるシリコンエマルションを凍結し、

(b) 固形凍結物品を解冻して湿潤状態のエラストマー性スポンジ様物品を生成し、そして

(c) 水が除去されてエラストマー性スポンジが得られるまで、前記の湿潤エラストマー性スポンジ様物品を乾燥する、

上記諸工程を行うことを特徴とする、エラストマー性の生成物の製造方法。

(2) 工程(a)において定義されるエマルションに有機

機アミン、増粘剤、及びコロイドシリカ以外の充填剤も含ませる、特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(3) 10 ~ 50重量部の量でコロイドシリカを含ませる、特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(4) ポリオルガノシロキサンがポリジメチルシロキサンであり、そして有機錫化合物がポリオルガノシロキサン各100重量部ごとに0.1 ~ 2重量部の量で含まれるジアルキル錫ジカルボキシレートである、特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(5) 工程(a)において定義されるエマルションに有機アミン、増粘剤、及びコロイドシリカ以外の充填剤も含ませる、特許請求の範囲(4)に記載の方法。

(6) 凍結工程(a)に先立ち、エマルションに空気を機械的に混入することをさらに含む、特許請求の範囲(5)に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオルガノシロキサン、コロイドシリカ及び有機錫化合物からなる水性エマルションからシリコンエラストマー性スポンジを製造する方法に関する。

エラストマーのエマルジョンからフォームを製造する方法はタラレー法(Talalay process)として知られている。米国特許第2,432,353号明細書に記載されているように、天然ゴムラテックスを硬化剤と配合し、その後で過酸化水素と混合して発泡させる。発泡している間に混合物をアルミニウム製金型内に注ぎこむ。金型が発泡混合物で満たされた後、-30℃のブライン中に金型を浸漬して金型の内容物を凍結させる。次に金型を真空源につなぎ、発泡凍結した混合物中に-2℃のアルカリ性塩化カルシウムブラインを供給して非可逆的な凝固を起こさせる。次に金型を生蒸気加温器に移し、その中で125℃に25分間加熱して天然ゴムを加温する。次いで加温済みのフォーム物品を金型から取出し、洗浄し、遠心抽出してから乾燥する。タラレーは、機械的泡立て、化学的なガスの発生、又はガスもしくは蒸気の物理的放出といった任意の公知方法により、フォームの予備形成を行いうると教示している。

1962年にイー・アイ・デュポン・ド・ネー

シリコーンエマルジョンを凍結し、次に解凍してから乾燥することによつてエラストマー性のシリコーンスポンジが製造される。このシリコーンエマルジョンは9~11.5の範囲内のpHを有し、そして水、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、コロイドシリカ及び有機錫化合物からなる。またエマルジョンに有機アミン、増粘剤、及びコロイドシリカ以外の充填剤を含ませることもできる。

エマルジョンからフォームを製造する従来の方法に比べ、本発明の方法ははるかに簡単である。本方法は、単にエマルジョンを凍結した後、それを解凍及び乾燥するだけである。従来のフォーム又はスポンジ製造法において必要とされた凝固及び加温の工程を別に行わなくてすむ。本方法によるスポンジ製造法においては、多くの従来のフォーム及びスポンジ製造法に見られたような、ガス又は蒸気の発生に起因する有毒な蒸気又は汚染物質についての問題がいつさい生じない。

本発明は、(a)9~11.5の範囲内のpHを有し、

マース社(B.I. Dupont De Nemours and Co. (Inc.))によつて発行されたJ.C. カール(Carl)著「ネオプレン ラテックス」

(Neoprene Latex)には、安定されたネオプレンラテックスをフォームに変換する方法が記載されている。ラテックス充填剤、硬化剤、促進剤及びフォーム安定化用界面活性剤を混合し、次にこの混合物を烈しくかきまわして空気を吸込ませて泡立てる。なめらかなクリームに仕上がるまでこの泡を攪拌する。次にゲル化剤を加え、泡を型に入れる。泡のゲル化によつて生じたフォームは、通常水蒸気にさらすことによつて硬化される。硬化後、フォームを洗浄してから乾燥する。

上記にあげた方法は、ネオプレンラテックスの場合であれば内部ゲル化剤を用い、又天然ゴムラテックスの場合には外部ゲル化剤を用いて泡のゲル化を行い、それによつてフォームを安定化させなくてはならない。良好なフォームを製造するためには、このゲル化工程を慎重に制御することが必要である。

水、平均分子量が10,000よりも大であつて、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、有機錫化合物、及びコロイドシリカ少なくとも1重量部からなるシリコーンエマルジョンを凍結し、(b)固形凍結物品を解凍して湿潤状態のエラストマー性スポンジ様物品を得、そして(c)水が除去されてエラストマー性スポンジが得られるまで、前記の湿潤エラストマー性スポンジ様物品を乾燥する、前記諸工程からなる方法に関するものである。

エラストマー性シリコーンスポンジを製造する本発明の方法で用いられるエマルジョンの組成は、従来の方法でフォームを製造するのに普通用いられるような物質、例えば凝固剤を別に添加することなく、エマルジョンを凍結し、その後解凍及び乾燥するだけでエマルジョンをスポンジに変形することができる。本発明で用いられるエマルジョンを凍結すると固形の凍結物品を生成することができ、この時点でエマルジョンの変化が起きる。固形の凍結物品が解凍された際、それはもはや液

体ではない。解凍されたときの凍結物品は、湿潤した、エラストマー性スポンジ様物品であり、このものは凍結に用いた容器から取出してもその形態を維持することができる。凍結工程と解凍工程とにより、もとは液体であつたエマルションが堅固なゼリー様の塊状物に変形される。周囲空気にさらすか、又は加熱してこの湿潤エラストマー性スポンジ様物品を乾燥すると、硬化したエラストマー性スポンジが得られる。硬化ずみのエラストマー性スポンジは不整形の独立気泡で主に構成されている。気泡の性質は、もとのエマルション中における水対固形分比、凍結させるエマルション層の厚さ、及び凍結速度を変えることによつて変化させることができる。もし、エマルションの固形分含有量が低いときには、内蔵された水の量に耐えうるだけの強さがスポンジにないので、乾燥工程中絶えず湿潤物品を支持していなくてはならない。固形分含有量を高くすると、密度の高いスポンジが生じる。

最終硬化ずみスポンジに及ぼす凍結エマルシヨ

厚さがもし20mm程度であると、このような方法では数日かかる。乾燥処理は、高められた温度のオーブン内で乾燥することによつて促進される。急速に蒸発する水の蒸気圧によつて湿潤スポンジが破壊される恐れがあるので、100℃に近い温度に湿潤スポンジをさらしてはいけな。湿潤スポンジが一部乾燥してその強度が高められた後ならば、温度を上げて乾燥処理をスピードアップすることができる。解凍工程を別個に行わず、固体の凍結物品を直接加熱することにより、解凍工程と乾燥工程とを一つに組合せることもできる。

凍結する前のエマルションに、付加的成分、例えば有機アミン、増粘剤、コロイドシリカ以外の充填剤、ならびに熱安定剤、圧縮硬化剤及び顔料のようなシリコンエラストマー用の普通の添加剤も含ませることができる。添加剤は、エマルションの組成が9~11.5の範囲内に保たれるように選ぶ。また、添加剤は、スポンジの貯蔵安定性及び最終物性の性状に及ぼす作用効果についても考慮しなくてはならない。添加剤は水性エマルシヨ

ン層の厚さの影響は解明されていない。例えば1mm程度の薄いエマルションのフィルムを凍結すると、硬化層はスポンジでなくて固形のエラストマー性フィルムとなる。10mmよりも厚い層を凍結させれば、硬化層はスポンジとなる。もし厚さ10mm未満のスポンジが所望であれば、それよりも厚い層から切取るか、又は凍結に先立つてエマルション内に空気を機械的に混入し、凍結されるときのエマルションが泡であるようにすればよい。

単に液体エマルションを凍結して容易に得られるスポンジよりも密度の低いスポンジを作りたいときには、エマルションを機械的に攪拌してその中に空気を混入することによつて泡を生成する。次にこの泡を凍結、解凍及び乾燥して密度の低いエラストマー性スポンジを得る。

本発明の方法の最も簡単な態様は、エマルションを凍結して固化させ、周囲気圧の下で解凍した後、湿潤スポンジが乾燥するまでそれを周囲気圧にさらして乾燥させることである。スポンジが主として独立気泡で構成される関係上、スポンジの

ンとして、又は微細に分割された乾燥形態で添加することができる。

コロイドシリカ以外の充填剤は、酸性でない半補強用充填剤及び増量用充填剤、例えば珪藻土、石英微粉末、アルカリ粘土、二酸化チタン及び非酸性カーボンブラックであつてよい。

本発明の方法に用いられるエマルションは、水、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、有機錫化合物及びコロイドシリカからなり、その組成は9~11.5の範囲内である。このようなエマルションは、1980年9月9日に発行されたジョンソン (Johnson)、サーム (Saam) 及びシュミット (Schmidt) の米国特許第4,221,688号明細書に記載されている。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、乳化可能であり、かつ、エマルションから水を除去した後には得られる生成物にエラストマー性状を与えるようなシロキサンである。このようなヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサ

ンは少なくとも10,000の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有すべきである。例えば5,000~10,000といった低  $M_w$  範囲を有するヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンでは強力なエラストマー生成物が得られない。分子量が高くなると、破断点引張り強度及び伸び率がよくなり、 $M_w$  が30,000をこえると好ましい引張り強度及び伸び率が得られ、そして  $M_w$  が50,000をこえると最善の引張り強度及び伸び率が得られる。重量平均分子量の最高限度は、乳化が可能であり、かつ、エマルションから水を除去した後得られる生成物にエラストマー的性状を付与するような最大分子量である。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの重量平均分子量は、最高約1,000,000までは支障ないものと予想される。ヒドロキシル化されたポリジオルガノシロキサンの好ましい  $M_w$  は200,000から700,000までの範囲内である。エマルションから水を除去して得られるポリマーの粘度は、25℃において約75ないし約4,000パスカル・秒である。

秒、好ましくは25℃において約1,000ないし3,000パスカル・秒である。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの有機基は、1基当りの炭素原子が7個未満である一価の炭化水素基、及び1基当りの炭素原子が7個未満である2-(過フルオロアルキル)エチル基であつてよい。一価の炭化水素基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、ペンチル、ヘキシル、ビニル、シクロヘキシル、及びフェニルが含まれ、また2-(過フルオロアルキル)エチル基の例には、3,3,3-トリフルオロプロピル及び2-(過フルオロブチル)エチルが含まれる。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンに含まれる有機基の少なくとも50%がメチルであるのが望ましい。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、本質的には炭素原子1個当り2個の有機基を含む線状ポリマーであつて、製造過程で不純物として存在する微量のモノ又はトリオルガノシロキサン基を含んでいてもよい。好ましいヒドロキシル末端封

鎖ポリジオルガノシロキサンはヒドロキシル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサンである。

最も好ましいヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、1966年12月27日に発行されたファインドレー (Findlay) らによる、エマルション中におけるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの重合法が開示されている米国特許第3,294,725号明細書に記載のアニオン乳化重合法で製造されたポリシロキサンである。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの別の製造法は、1959年6月23日に発行されたハイド (Hyde) らによる、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとその製法が開示されている米国特許第2,891,920号明細書に記載されている。これらの方法及び他の方法は当業界において公知である。エマルション中に用いられるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、アニオンの安定化されたエマルションである。ここで用いた「アニオンの安定化された」という言葉の意味は、アニオン性の界

面活性剤でヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンがエマルション中に安定化されているということである。

アニオン性の界面活性剤は、界面活性のスルホン酸及びその塩が開示されている前記の米国特許第3,294,725号明細書に教示されているヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン形成用の乳化重合に用いられる界面活性スルホン酸の塩であるのが望ましい。スルホン酸のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。スルホン酸の例としてあげられるのは、脂肪族の置換基を有するベンゼンスルホン酸、脂肪族の置換基を有するナフタレンスルホン酸、脂肪族スルホン酸、シリルアルキルスルホン酸及び脂肪族の置換基を有するジフェニルエーテルスルホン酸である。

本発明で用いるエマルションの利点の一つは、安定なエマルションを保つのに必要な界面活性剤又は乳化剤が比較的少量で済むことである。アニオン性乳化剤の量はエマルションに対して2重量%未満でよく、この程度の量は、ヒドロキシル末

端封鎖ポリジオルガノシロキサン製造に用いた乳化重合法で用いたスルホン酸の中和によつてまかなうことができる。例えばスルホリシノール酸のアルカリ金属塩、脂肪酸のスルホン化グリセリルエステル、スルホン化された一価アルコールエステルの塩、オレイルメチルタウリドのナトリウム塩のようなアミノスルホン酸のアミド、 $\alpha$ -ナフタレンモノスルホン酸ナトリウムのようなスルホン化された芳香族炭化水素アルカリ塩、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ならびにアンモニウムラウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウリルスルフェート及びナトリウムラウリルエーテルスルフェートのような硫酸塩といった他のアニオン性乳化剤を使用することができる。

特に必要というわけではないが、アニオン性乳化剤のほかに所望によつては非イオン性の乳化剤を含ませることができる。このような非イオン性の乳化剤の例として、サポニン、テトラエチレンオキシドのドデシルエーテルのような脂肪酸とエ

チレンオキシドとの縮合生成物、エチレンオキシドとソルビタントリオレートとの縮合生成物、エチレンオキシドとイソドデシルフェノールとの縮合生成物のような側鎖を有するフェノール系化合物とエチレンオキシドとの縮合生成物、及びエチレンイミン重合体のようなイミン誘導体をあげることができる。

コロイドシリカはエマルジョンの必須成分である。任意のコロイドシリカを用いることができる。これらのコロイドシリカは当業界で周知であり、市販されているものが多い。ヒュームドコロイドシリカ及び沈降コロイドシリカを含めて任意のコロイドシリカを用いることができるが、好ましいコロイドシリカは水性媒質中のコロイドシリカとして得られる生成物である。水性媒質中のコロイドシリカは通常安定化された形態、例えばナトリウムイオン、アンモニア又はアルミニウムイオンで安定化されたものとして入手できる。pH範囲を9~11.5とするのに付加的成分を特に加えなくともpH条件を満たしうるので、ナトリウムイオン

で安定化された水性コロイドシリカを用いるのが望ましい。ここで用いる「コロイドシリカ」という用語は、粒子直径が0.0001~0.1 $\mu$ のシリカを意味する。コロイドシリカの直径は0.001~0.05 $\mu$ であるのが望ましい。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとコロイドシリカとの相対的な量は、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン各100重量部に対してコロイドシリカ1~150重量部といったように広範囲に変動しうる。本発明の方法においては、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部に対するコロイドシリカの量を10~50重量部とするのが望ましい。

シリコーンエマルジョンは連続した水の相を有し、該水相中にアニオンの安定化されたヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサン及びコロイドシリカからなる分散相が含まれる。このシリコーンエマルジョンの貯蔵安定性が保たれ、しかもエマルジョンを貯蔵した後でエラストマーに硬化しうるためには、シリコーンエマルジョンのpHが9

~11.5の範囲内でなくてはならない。最良の貯蔵安定性を有し、しかもなお貯蔵安定期間内の任意の時点で周囲条件下におけるエラストマー形成能力を有するシリコーンエマルジョンは、10.5~11.2の範囲内のpHを有するものである。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン及びコロイドシリカを含むシリコーンエマルジョンを製造した直後に水を周囲条件下で蒸発させた場合には、該エマルジョンから有用なエラストマー生成物が得られない。エマルジョンからエラストマーが形成できるようになるにはエージング期間が必要であるが、このようなエージング期間は最長5ヶ月までの長期に及ぶことがある。有機錫化合物、好ましくはジアルキル錫ジカルボキシレートを増加することにより、エージング期間を1~3日に短縮することができる。エージング期間が終わつた後は、周囲条件下で水を除去することによつてエラストマー生成物を得ることができる。ジアルキル錫ジカルボキシレートは、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン各

100重量部に対して0.1～2重量部の量で使用することができ、約0.25～1.5重量部を用いるのが望ましい。ジアルキル錫ジカルボキシレートにはジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート及びジオクチル錫ジラウレートが包含される。好ましいジアルキル錫ジカルボキシレートはジオクチル錫ジラウレートである。

有機アミンを添加することによつてエマルションの長期貯蔵安定性の改善されることが見いだされた。有機アミンは、炭素、水素及び窒素のほか酸素も含んでいてよい第一、第二又は第三アミンであつて、必要な量が水に溶けるようなアミンであればよい。このようなアミンにはジエチルアミン、エチレンジアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、トリエチルアミン及びトリエタノールアミンが含まれる。好ましいアミンはジエチルアミンである。有機アミンは溶剤を使わないで添加してもよく、又は水性エマルションとして添加してもよいが、有機アミン添加の過程において、アニオンの安

定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンエマルションの破壊を生じないものを用いなくてはならない。従つて、アミンを水溶液として加えるのが望ましい。

エマルションの粘度を調節するための増粘剤を用いることができる。適当な増粘剤は市販されており、9～11.5のpH範囲での安定性とエマルションに対する増粘効果とを考へて選択する。いくつかの有用な増粘剤の例として、種々のセルローズ誘導体、ポリアクリレート及びポリメタクリレートのアルカリ塩、カルボキシレートコポリマーのナトリウム及びアンモニウム塩及びコロイドクレーをあげることができる。

本発明の方法に用いられるエマルションを製造するための原料成分は、任意の適当な手続で一緒に混合することができる。例えば簡単なパッチ操作では、アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンエマルションを混合用容器に入れ、コロイド分散液の形態のコロイドシリカをかきまぜながら加え、有機錫化合

物もエマルションの形態で加え、pHを所要の範囲に調節するのに充分なアミンを加えた後、均一になるまで混合物を攪拌する。増粘剤又は他の付随的な添加剤も攪拌混入させることができる。

1.05～11.2の好ましいpH範囲を得るためには、シロキサンポリマー、コロイドシリカ、有機錫化合物、及びいつさいの付加的成分の混合が終わつた後でpHの調節を行うことが通常必要である。pHはアミン化合物もしくはアルカリ金属水酸化物、又はそれらの組合せを用いて調節する。好ましいアルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウムである。本発明の目的上「pH」という用語は、この目的のために設計された市販のガラス電極をエマルション中に浸漬した際に測定される電位を意味する。電極はpH10を与える標準パツプアー溶液を用いて校正する。

本発明の方法は、エラストマー性シリコーンスポンジを製造するのに有用である。この方法に用いるエマルションは廉価な原料で製造でき、単純な処理方法で済み、一液系であつてしかも貯蔵寿

命が長い。本発明の方法に必要な処理方法は簡単であり、容易に入手できる装置が利用できる。生成されるスポンジは、硬化製品全般に亘つて主として形状不整の独立気泡を有する。硬化スポンジは断熱材及びガasket材として有用であり、特にシリコーンエラストマーについての既知の操作限界点の範囲内の極端な高温又は低温にスポンジがさらされるような所で用いるのに有用である。独立気泡を有していること、及び高温でも低温でも同じように弾力性を有していることに起因し、不規則な表面を密封するためのガasket材として用いた場合、低い圧力下においても容易に表面の形どおりになるので、このスポンジはガasket材として特に好適である。

以下、例をあげて本発明の説明を行うが、これらの例は、前記特許請求の範囲の欄に適法に記載された本発明の範囲を限定するものと理解すべきではない。例中に記載の部はすべて重量部である。

#### 例 1

pHが約2であり、62重量部のポリマーを含む

アニオンの安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサン200部、以下錫エマルジョン(Tin Emulsion)Aと称するジオクテル錫ジラウレート50重量部エマルジョン2部、及び重量で水中30部の固形分が含まれているナトリウムイオンで安定化されたコロイドシリカ分散液100部を用いて混合物を製造した。このコロイドシリカ分散液は約10のpHを有していた。この分散液を以下コロイドシリカAと称する。

この混合物を室温で48時間かけてエージングした。約56gの試料を容器に入れ、-18℃の冷凍器に24時間容器を入れておいた。次に凍結試料を室温で6時間かけて解凍した。この時点における試料は、水で飽和された硬化ずみのスポンジ状のエラストマーであつた。この硬化ずみのスポンジ状のエラストマーを容器から取出してオーブン中70℃で乾燥した。乾燥後の試料は、非常に小さな気泡を有するきわめて強靱な硬化エラストマー性シリコンスポンジであつた。

## 例 2

系の貯蔵寿命を調べるために別の実験を行った。

A. 例1のアニオン重合のポリジメチルシロキサンエマルジョン200部、ラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤0.3部、2%水酸化ナトリウム溶液7.6部、コロイドシリカA100部、微細に分割された二酸化チタン10部、モルホリン1部、アクリル系の増粘剤5部及び錫エマルジョンA1部からなる混合物を製造した。このエマルジョンの粘度は、No. 3のスピンドルを2 rpmで用いてブルックフィールド粘度計で測定した場合に250±6パスカル・秒であつた。

B. 増粘剤としてアクリル系増粘剤の代りにキサンタンガムの誘導体1.5部を用いた以外は混合物Aと同じ混合物を製造した。前記のように測定したこのエマルジョンの粘度は250において22.3パスカル・秒であつた。

混合物A及びBを製造してから約90日後に、例1で用いた手法に従つてスポンジを製造することによつて両混合物を試験した。きわめて強靱なスポンジが両エマルジョンから製造された。